Über

Kondensationen des Furfurols

und

Furfuracroleins.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Hans Röhmer

aus Breslau

Assistent am chemischen Institut der Universität Rostock.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Professor Dr. **A. Michaelis.**

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. A. Ladenburg und Herrn Professor Dr. A. Michaelis für das Wohlwollen, das sie mir bewiesen haben, meinen ergebensten und innigsten Dank auszusprechen.

Allgemeiner Teil.

Zu den wichtigsten Reaktionen der neueren Chemie, welche man besonders bei einer grossen Anzahl von Synthesen angewendet hat, gehört die Kondensation. Von der Physik in die Chemie übertragen, versteht man in jener unter Kondensation die Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten, in dieser dagegen die Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen. Baeyer[1], der zuerst in Deutschland, nach der grossen Zahl experimenteller Entdeckungen von Berthelot[2], die Tragweite der Anwendbarkeit der Kondensation erkannt hat, unterscheidet nun wesentlich zwischen wahrer Kondensation und Polymerie; bei ersterer findet eine Verdichtung der Moleküle durch Kohlenstoffbindung statt, bei letzterer sollen die Moleküle durch andere mehrwertige Atome, wie Sauerstoff, Stickstoff u. s. w., zusammengehalten werden. Obgleich nun eine solche Scheidung nicht immer durchgeführt werden kann, so ist doch ein gewisses Bedürfnis nach Systematik bei Kondensationsvorgängen vorhanden, da es sich gezeigt hat, dass gerade diejenigen Verbindungen, die sich in

[1] Annal. d. Chemie, Suppl. 5, 79, u. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch. 3, 65.

[2] Compt. rend. 54, 515, u. 62, 905, u. 947. Ann. d. Chem. 123, 207, u. 139, 272.

einer grösseren Anzahl von Derivaten darstellen lassen und in Folge dessen ein grösseres Interesse beanspruchen, gerade diejenigen sind, bei denen man annimmt, die Kondensation sei durch Kohlenstoffbindung bewirkt worden.

Mit Recht betont daher Ladenburg[1], dass man nur in den Fällen von Kondensation sprechen kann, in denen es sich um zwei oder mehrere gleiche oder doch wenigstens gleichgeartete Moleküle handelt, die sich mit oder ohne Austritt von Wasser, Ammoniak und dergleichen zu einem neuen Molekül vereinigen. Denn nimmt man diese Einschränkung nicht an, so müsste man schliesslich jede Neubildung durch Verdichtung mehrerer Moleküle als Kondensation auffassen, z. B. die Salz- oder Esterbildung, eine Ausdehnung der Definition, in Folge deren der Begriff „Kondensation" jede Bedeutung verlöre.

Als Baeyer zu seiner schon weiter oben angeführten Ansicht über Kondensation gekommen war, da lagen schon einige Thatsachen vor, welche durch diese Hypothese ihre Erklärung finden konnten, während sie von ihren Entdeckern anders gedeutet worden waren. So fasste Chiozza[2], nachdem es ihm gelungen war, die Zimmtsäure durch Ätzkali in Essigsäure und Benzoesäure zu spalten und ferner den Zimmtaldehyd[3] durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldehyd und Acethaldehyd synthetisch dargestellt hatte, diese beiden Reaktionen für einen der Esterbildung aus Alkohol und Säure analogen Vorgang auf. Dieselbe Ansicht hatte auch Bertagnini[4], als ihm die Synthese der Zimmtsäure durch Einwirkung von Chloracetyl auf Bittermandelöl gelang; Baeyer[5] jedoch erkannte die richtige Deutung dieser Synthesen, indem er annahm, dass durch Kondensation das Sauerstoffatom des Bittermandelöls mit zwei Wasserstoffatomen der Methylgruppe Wasser

[1] Artikel „Condensation" in seinem Handwörterbuch d. Chemi.
[2] Ann. 86, 264.
[3] Ann. 97, 350.
[4] Ann. 100, 125.
[5] Ann. Suppl. 5, 81.

bildet und die dadurch frei gewordenen Affinitäten der Kohlenstoffatome sich mit einander verbinden. Zum Beweise seiner Ansicht versuchte er Benzaldehyd und Aceton mit einander zu kondensieren, erhielt jedoch keinen gut charakterisierten Körper; seine Idee war jedoch richtig, was durch die Arbeiten von Claisen und Claparède[1] bewiesen wurde, denen es zunächst gelang, durch Einleiten von Salzsäuregas in ein gut abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd und Aceton ein Dibenzylidenaceton

$$C_6H_5.CH=CH.CO.CH=CH.C_6H_5$$

zu erhalten. Nachdem endlich Kekulé[2] durch Einwirkung von Chlorzink auf Acetaldehyd den Aldehyd der Crotonsäure dargestellt hatte, erhielt diese Theorie der Aldehydkondensationen eine grosse Ausdehnung und Erweiterung durch die Darstellung der Aldole von Wurtz[3], denn hierdurch gelang es zu beweisen, dass die Wasser entziehende Wirkung des Kondensationsmittels erst in zweiter Reihe in Betracht kommt, sondern dass es die grosse Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs der Methylgruppe ist, durch den die Reaktion eingeleitet wird.

Ein grosses, gewaltiges Material zum Studium solcher Kondensationsvorgänge wurde endlich durch Perkin der Chemie zugeführt; denn während bis jetzt, ausgenommen die Synthese der Zimmtsäure von Bertagnini, nur die zwischen Aldehyden stattfindenden Kondensationen dazu gedient hatten, die Verwendbarkeit und die Verhältnisse dieser Reaktion näher zu erforschen, so trat jetzt ein weiter neuer Gesichtspunkt hinzu, als im Jahre 1877 Perkin[4] die Synthese der Zimmtsäure durch Einwirkung von essigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd gelang. Die Zimmtsäure entstand beim Erhitzen von Benzaldehyd (2 Teile), Natriumacetat (1 Teil)

[1] Berichte 14, 349.
[2] Ann. 162, 92.
[3] Compt. rend. 74, 1361.
[4] Journ. chem. soc. 31, 391.

und Essigsäureanhydrid (3 Teile) und zwar am reichlichsten bei Einhaltung dieser gegebenen Verhältnisse. Diesen Prozess drückte er, da nach seiner Meinung für den Verlauf der Reaktion nur das angewendete Essigsäureanhydrid entscheidend ist, durch folgende Formel aus:

$$2C_6H_5.CHO + \begin{matrix} CH_3.CO \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5-CH=CH-CO \\ C_6H_5-CH=CH-CO \end{matrix}\!\!>\! + 2H_2O,$$

woraus durch weitere Umsetzung Zimmtsäure entsteheu sollte. Dieser Ansicht widersprach aber die von Geuther und Hübner nachgewiesene Thatsache, dass aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid nicht Zimmtsäure, sondern Benzylidendiacetat entsteht:

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix} CH_3-CO \\ CH_3-CO \end{matrix}\!\!>\!O$$

$$= C_6H_5-CH< \begin{matrix} OOC-CH_3 \\ OOC-CH_3. \end{matrix}$$

Um nun die Wirkung des Natriumacetats zu ergründen, setzte Perkin zu dem Gemisch von Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid buttersaures resp. baldriansaures Natrium, erhitzte auf 180 Grad und erhielt ausschliesslich Zimmtsäure; wurde dagegen zugleich mit propionsaurem Natrium Propionsäureanhydrid, mit buttersaurem Natrium Buttersäureanhydrid in Anwendung gebracht, so entstanden die Homologen der Zimmtsäure, nämlich Phenylcrotonsäure, resp. Phenylangelikasäure, welchen beiden Säuren Perkin nachstehende Formeln zuschrieb:

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$$

Phenylcrotonsäure

und

$$C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$$

Phenylangelikasäure,

während er die aus Bernsteinsäureanhydrid, bernsteinsaurem Natrium und Benzaldehyd erhaltene isomere Säure für „Isophenylcrotonsäure“

$$C_6H_5-CH=C<{CH_3 \atop COOH}$$

erklärte, deren Entstehung durch folgendes Schema erläutert wurde:

I.

$$C_6H_5.CHO + {CH_2.CO \atop CH_2.CO}>O$$
$$= C_6H_5-CH=C(-COOH)-CH_2-COOH.$$

II.

$$C_6H_5-CH=C(-COOH)-CH_2-COOH$$
$$= C_6H_5-CH=C<{COOH \atop CH_3} + CO_2.$$

Perkin entschied sich somit für die Auffassung, dass sich die Fettsäure mit der Methylgruppe an der Reaktion beteiligt.

Baeyer[1], der gemeinschaftlich mit Tönnies die Perkin'sche Reaktion auf Furfurol anwandte, hielt anfangs obige Ansicht Perkin's für richtig, indem er die aus Furfurol, Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium erhaltene Säure für normale Furfurangelicasäure hielt

$$C_4H_3O.CH=CH.CH_2.CH_2.COOH,$$

wobei er freilich eine Erklärung dafür nicht finden konnte, dass eine isomere Verbindung mit Isobuttersäure nicht darstellbar war, sondern dass eine Zersetzung eintrat, bei der man die Entstehung von Furfurbutylen

$$C_4H_3O-CH=CH-CH_2-CH_3$$

beobachtet haben wollte. Das Verdienst, diese Reaktion richtig aufgefasst zu haben, gebührt Gabriel und Michael[2], denen es gelang, durch Einwirkung von propionsaurem Natron und Propionsäureanhydrid auf

---

[1] Ber. 10, 1364.

[2] Ber. 11, 1013.

Phtalsäureanhydrid Phtalylpropionsäure zu erhalten, deren Entstehung sich durch folgende Formel ausdrücken lässt:

$$C_6H_4(CO)_2O + (C_2H_5CO)_2O$$
$$= C_2H_5COOH + C_6H_4(CO)_2 = C_2H_3.COOH,$$

welche beim Kochen mit Alkalien in Propiophenoncarbonsäure $COOH-C_6H_4-CO-C_2H_5$ überging. Im Anschluss an diese Arbeit sprechen Gabriel und Michael die Ansicht aus, dass bei jeder aus einer Fettsäure und einem anderen Körper durch Wasserentziehung hergestellten Verbindung, sofern hierbei eine Kohlenstoffbindung eintritt, der Rest des in die Fettsäure eintretenden Körpers zur Carboxylgruppe die α-Stellung einnimmt. Demzufolge konnte aus Isobuttersäure und Furfurol eine Furfurangelikasäure nicht entstehen, ebenso wenig aber auch das von Baeyer und Tönnies vermutete Furfurbutylen.

Der nächste Fortschritt, der zum Verständnis der Perkin'schen Reaktion beitrug, war der, dass durch die Arbeiten von Fittig, Conrad und Bischoff, sowie von Baeyer und Jackson der Nachweis geliefert wurde, dass die Perkin'schen Formeln durch andere, dem thatsächlichen Verhalten dieser Substanzen entsprechende ersetzt werden müssten. Erhitzt man eine Mischung von Benzaldehyd, propionsaurem Natron und Propionsäureanhydrid in äquivalenten Mengenverhältnissen 24 Stunden lang im Rohr auf etwa 150 Grad, so erhält man nach Conrad und Bischoff[1] 82 % der theoretischen Ausbeute an Phenylkrotonsäure

$$C_6H_5-CH=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH.\end{matrix}$$

Eine ebenfalls reichliche Ausbeute von Phenylkrotonsäure erhielt Fittig[2] dadurch, dass er Benzaldehyd, propionsaures Natron und Eisessig in äquivalenten Mengenverhältnissen im Rohr auf 180—200 Grad erhitzte, aller-

[1] Ann. 204, 187.
[2] Ber. 16, 436.

dings erhielt er als Nebenprodukt etwas Zimmtsäure, von der jedoch bei bedeutend längerem Erhitzen, etwa 150 Stunden bei nur 100 Grad, nur noch Spuren vorhanden waren.

Die von Perkin der Phenylkrotonsäure, Phenylisokrotonsäure und Phenylangelikasäure gegebenen Formeln

1. $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$,

2. $C_6H_5CH=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$,

3. $C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$

wurden daher ersetzt durch

1. $C_6H_5-CH=C<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$ Phenylkrotonsäure,

2. $C_6H_5-CH=CH-CH_2-COOH$,
Isophenylkrotonsäure,

3. $C_6H_5-CH=C(CH_2-CH_3)-COOH$.

Phenylangelikasäure.

Daraus folgerte man zunächt die Gesetzmässigkeit, dass bei der Perkin'schen Synthese nicht das von der Karboxylgruppe am weitesten entfernte Kohlenstoffatom der angewendeten Säure an der Reaktion teilnimmt, sondern das der Karboxylgruppe benachbarte.

Auch in anderer Hinsicht wirkte Fittig bedeutend für die Aufklärung der Theorie der Kondensationen nach der Perkin'schen Methode, indem er den Nachweis führte, dass es nicht das Säureanhydrid ist, welches mit dem Aldehyd in Kondensation tritt, sondern dass dieses Säureanhydrid nur als Kondensationsmittel dient, während die Kondensation nur zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Säure eintritt. Wohl stand diese Hypothese im Gegensatz zu den Versuchen Perkin's, welcher wie schon oben erwähnt, aus Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid stets Zimmtsäure erhalten hatte, gleichviel, ob er essigsaures,

buttersaures oder baldriansaures Natrium in Anwendung gebracht hatte.

Aufklärung ergaben jedoch nach kurzer Zeit die Versuche von Fittig[1] und Slocum. Denn wenn man nur auf dem Wasserbade erhitzt, so werden diejenigen Säuren erhalten, deren Bildung sich aus dem Zusammenwirken des Aldehydes und des Natriumsalzes erklärt, gleichviel ob man Essigsäureanhydrid oder eines seiner Homologen anwendet. Die abweichenden Resultate Perkin's finden ihre Erklärung dadurch, dass dieser bei zu hoher Temperatur arbeitete, welche sekundäre Reaktionen zwischen dem Natriumsalz und dem Säureanhydrid begünstigte[2]. Diese Folgerung Fittig's, dass die Kondensation nur zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Säure eintritt, während das Säureanhydrid nur als Kondensationsmittel wirkt, fand bald nachher eine weitere Bestätigung durch die Arbeiten von Stuart, welcher bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit Erfolg die Natriumsalze von Malonsäure und Isobernsteinsäure in Anwendung brachte, Salze von Säuren, welche kein Anhydrid zu bilden vermögen, und so erhielt denn durch diese Entdeckung die Anwendbarkeit der Perkin'schen Reaktion noch grössere Bedeutung und Ausdehnung, da man nun auch solche Säuren zur Kondensation verwenden konnte, von welchen ein Anhydrid nicht bekannt ist. Eine weitere Folgerung, die Fittig aus seinen Beobachtungen zog, war die, dass er annahm, die Kondensation bestehe nicht in einer unmittelbaren Wasserentziehung, sondern es finde ein der Wurtz'schen Aldolbildung analoger Vorgang statt[3]

$$C_6H_5.COH + CH_3.COONa$$
$$= C_6H_5.CH(OH)CH_2COONa$$
$$= C_6H_5.CH=CH.COONa + H_2O.$$

[1] Ann. 227, 53.
[2] Ann. 216, 97 u. 115, u. Ber. 16, 1436.
[3] Ber. 14, 1826.

In einer späteren[1] Arbeit jedoch zeigt er an der Acetylphenylmilchsäure, dass bei der Kondensation eines aromatischen Aldehyds und einer Fettsäure durch Essigsäureanhydrid die Temperatur, bei welcher die zunächst entstandene Oxysäure in die ungesättigte Säure übergeht, unterhalb der Temperatur liegt, bei welcher die Einwirkung des Aldehydes auf das Natriumsalz der Säure stattfindet, dass sich mithin die Bildung der Oxysäure hierbei der Beobachtung entzieht.

Während nun so von verschiedenen Seiten an der Aufklärung der Perkin'schen Synthese gearbeitet wurde, suchte man weitere Beispiele zur Erforschung der Natur derartiger Kondensationen aufzufinden, indem man dieselben auf ähnlich konstituierte Körper ausdehnte; denn da man von dem Gang der Perkin'schen Reaktion einen gewissen Einblick erhalten hatte, so war jetzt die Methode als höchst wertvolles Verfahren zur Darstellung zahlreicher Säuren ausgearbeitet worden; es hatte sich dabei gezeigt, dass die Aldehyde der Fettreiche analog reagieren wie die der aromatischen, ferner dass nicht bloss die Carbinolgruppen von Aldehyden, sondern in einzelnen Fällen auch von Ketonen und Säureanhydriden zur Reaktion befähigt sind. So kondensierte Claisen[2] Aldehyde mit Acetessigester durch Einwirkung von Salzsäure, wobei sich entweder die Methyl- oder die Methylengruppe des Acetessigesters an der Kondensation beteiligen kann. Da nun der Malonsäureester dieselbe Kondensation eingeht, indem Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure leicht auf Malonsäureester einwirkt, indem sich unter Austritt von Wasser Benzalmalonsäureester

$$C_6H_5.CHO + CH_2 < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

$$= C_6H_5.CH = C < \begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + H_2O$$

[1] Ann. 227, 59.

[2] Ber. 1435, u. Ann. 218, 121

bildet, so war der Schluss gestattet, dass auch im Acetessigester die Methylengruppe in Reaktion tritt, und dass es die Nachbarschaft der beiden Sauerstoff tragenden Kohlenstoffatome ist, welche sie besonders dazu geeignet macht.

Der Einfluss dieser sauerstoffhaltigen Atomgruppe wurde besonders durch die schon vorher angeführten Arbeiten von Claisen und Claparède[1] bewiesen, da sie zeigten, dass Aceton unter Einfluss von Salzsäuregas sich leicht mit 2 Molekülen Benzaldehyd zu Dibenzylidenaceton

$$C_6H_5.CH=CH.CO.CH=CH.C_6H_5$$

kondensiert, dass also die beiden an die Carbonylgruppe grenzenden Methylgruppen in gleicher Weise zur Reaktion befähigt sind, während das Mesityloxid, da es nur eine solche Methylgruppe in demselben giebt, nur imstande ist, sich mit einem Molekül Benzaldehyd zu Benzyliden-Mesityloxyd zu kondensieren:

$$C_6H_5.CHO + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH.CO.CH_3$$

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH.CO.CH=CH.C_6H_5 + H_2O.$$

Diese Gesetzmässigkeit, dass nur in solche Methylgruppen, welche direkt mit einer Carbonylgruppe verbunden sind Benzyliden oder Aldehydreste einzutreten vermögen, wurde durch das Verhalten des Phorons

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH=C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

bewiesen, da sich alle Bemühungen, das Phoron derselben Reaktion zu unterwerfen, z. B. mit Benzaldehyd zu kondensieren, als erfolglos erwiesen[2].

Wohl hatte schon vorher die Erfahrung gelehrt, dass an Stelle von Essigsäureanhydrid häufig ein Gemisch desselben mit Eisessig oder auch letzterer allein in Anwendung gebracht werden kann, ein Umstand von nicht

[1] Ber. 14, 351.
[2] Ber. 14, 383.

zu unterschätzender praktischer Bedeutung, einen weiteren Fortschritt machte die Kenntnis derartiger Kondensationsvorgänge jedoch erst durch die Einführung alkalischer Kondensationsmittel. Die Wirkung derselben ist zuerst von Löwig[1], dann von Weidmann und Schweizer[2] und später von Fittig[3] genau untersucht worden, welch Letzterem es gelang durch Einwirkung von gut gebranntem Marmor auf Aceton Mesityloxyd darzustellen. Die eigentümliche Wirkung der Alkalien auf Aldehyde war von Liebig[4] unmittelbar nach der Entdeckung des Acetaldehydes beobachtet worden, doch weder die Bildung des Aldehydharzes, noch die von Butlerow[5] ausgeführte Kondensation des Formaldehydes, durch welche er einen zuckerartigen Körper erhielt, war dazu geeignet, Aufklärung über den Verlauf dieser Reaktion zu geben. Lieben[6] gelang es zuerst, ein wohl charakterisiertes Kondensationsprodukt zu erhalten, und er führte auch die schon erwähnte Kondensation, welche Acetaldehyd durch essigsaures, ameisensaures Natron oder auch durch Seignettesalz erleidet, auf die diesen Körpern gemeinsame schwach alkalische Reaktion zurück und wies dabei darauf hin, dass die bekannte Bildung des Aldehydharzes durch ähnliche Vorgänge zu erklären sei. Die kondensierende Wirkung, welche stark verdünnte Natronlauge auf ein Gemisch zweier Aldehyde oder eines Aldehyds und eines Ketons ausübt, wurde zuerst von Schmidt[7] beobachtet und angewendet, dem es gelang durch Einwirkung von 5 Teilen 10% Natronlauge auf ein Gemisch

[1] Pogg. Ann. 44, 404.
[2] Pogg. Ann. 49, 301 u. 50, 275.
[3] Ann. 110, 334.
[4] Ann. 14, 140.
[5] Ann. 120, 295.
[6] Ann. Supplem. 1, 122.
[7] 13, 2342.

von 1 Teil Furfurol, 2 Teilen Acetaldehyd und 100 Teilen Wasser das Furfuracrolein

$$C_4H_3O.CH=CH-CHO$$

darzustellen.

Die richtige Deutung dieser Kondensation gelang jedoch erst Claisen[1], der, veranlasst durch die Beobachtungen Schmidt's, eine Kondensation des Furfurols und Acetons versuchte und dabei fand, dass das Monofurfurylidenaceton, das Reaktionsprodukt obiger Kondensation, bei Weglassung der Natronlauge als Kondensationsmittel nicht zu erhalten war. Auf diesem Wege gelang z. B. Peine[2] die Synthese des Zimmtaldehydes, indem er auf ein Gemisch von 10 Teilen Benzaldehyd, 15 Teilen Acetaldehyd und 900 Teilen Wasser 10 Teile 10% Natronlauge einwirken liess. Später zeigte Claisen[3], dass sich die Natronlauge in vielen Fällen auch durch alkoholfreies Natriumäthylat ersetzen lässt, indem er aus Benzoeäther, Aceton oder Acetophenon Benzoylaceton resp. Benzoylacetophenon darstellte.

Die Theorie derartiger Kondensationsvorgänge wurde endlich von Baeyer[4] vollständig aufgeklärt, indem an der Bildung des Indigos durch Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf ortho-Nitrobenzaldehyd und Aceton oder Acetaldehyd zeigte, dass sich hierbei ebenfalls ein aldolartiges Zwischenprodukt bildet, denn nur dieses kann in Indigo übergehen.

$$2\,C_6H_4\begin{<}{CH(OH).CH_2.CO.CH_3}{NO_2}$$

$$=C_6H_4\begin{<}{CO}{NH}\!>\!C=C\begin{<}{CO}{NH}\!>\!C_6H_4;$$

während das durch Austritt von Wasser aus dem ortho-

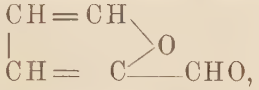
[1] 14, 2468.
[2] Ber. 17, 2117.
[3] Ber. 20, 655.
[4] Ber. 15, 2856 u. 16, 2205.

Nitrophenylmilchsäuremethylketon entstehende ortho-Nitrocinnamylketon

$$C_6H_4\begin{cases}CH=CH.CO.CH_3\\NO_2\end{cases}$$

bei gleicher Behandlung niemals Indigo liefert.

Zu den Aldehyden, welche, analog dem Benzaldehyd, für die im Vorhergehenden erörterten Kondensationsvorgänge besonders geeignet sind, gehört das Furfurol,

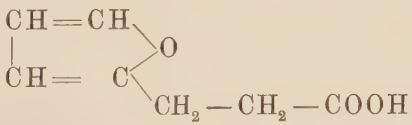


der Aldehyd der Pyroschleimsäure. Dasselbe wurde zuerst von Döbereiner[1] im Jahre 1831 als Nebenprodukt bei der Darstellung der Ameisensäure durch Erhitzen von Zucker oder Stärke mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen und „künstliches Ameisenöl" genannt. Später arbeitete Stenhouse[2] hierüber und ermittelte die Zusammensetzung, bis endlich Fownes[3] grössere Forschungen anstellte und dem Aldehyd wegen seiner Entstehung aus Kleie (Destillation von 100 Teilen Kleie mit 100 Teilen Schwefelsäure und 300 Teilen Wasser) den Namen „Furfurol" gab.

Die Konstitution des Furfurols wird dadurch bestimmt, dass die aus der Furfuracrylsäure

$$C_4H_3O-CH=CH-COOH,$$

durch Einwirkung von Natriumamalgam gebildete Furfurpropionsäure[4]



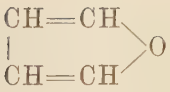
bei der Oxydation unter Sprengung des Furfuranringes

[1] Ann. 3, 41.

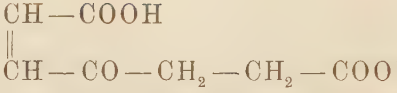
[2] Ann. 35, 301.

[3] Ann. 54, 52.

[4] Vergl. Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie; Artikel „Furfurangruppe".



die Furonsäure



liefert, aus der durch vollständige Reduktion die Pimelinsäure

$$COOH.(CH_2)_5.COOH$$

entsteht. Die Seitenkette im Furfurol muss sich mithin an einem der mit dem Sauerstoff direkt verbundenen Kohlenstoffatome befinden.

Das Furfurol besitzt die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde und hat z. B. grosse Ähnlichkeit mit dem Benzaldehyd und den übrigen aromatischen Aldehyden; wie auf diese kann man auch auf das Furfurol leicht die Perkin'sche Reaktion anwenden.

Mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe kondensiert es sich zu ungesättigten Aldehyden; so mit Acetaldehyd zu Furfurakrolein[1], mit Aceton zu Furfuralaceton[2] und Difurfuralaceton[3]

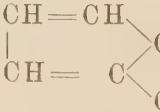
$$C_4H_3O-CH=CH-CO-CH_3$$

und

$$C_4H_3O-CH=CH-CO-CH=CH-C_4H_3O,$$

und zwar unter dem Einfluss von verdünnter Natronlauge.

Mit Phenolen und Salzsäure zusammengebracht liefert das Furfurol schöne chlorophyllähnliche Farbstoffe, die sich im Wasser mit grüner Farbe lösen und sich wahrscheinlich aus zunächst entstehendem phenolsubstituiertem Furfuralkohol



bilden,

z. B. $C_4H_3O.CH(OH).C_6H_4.OH$[4].

[1] Ber. 13, 2342.
[2] Ber. 14, 1459.
[3] Ann. 223, 144.
[4] Ber. 1877, pag. 695.

Auch mit den Anilinen vermag sich das Furfurol, ähnlich wie andere Aldehyde, zu verbinden, indem es dabei Farbstoffe wie das Furfuranilin bildet. In ähnlicher Weise geben alle Amidobenzole[1] mit dem Furfurol analoge, jedoch fast immer leicht zersetzliche Farbstoffe, deren Zusammensetzung jedoch, d. h. das Verhältnis, in denen die beiden Körper zusammentreten, vielfach verschieden von dem ist, welches man bei der Vereinigung anderer Aldehyde mit Amidobenzolen beobachtet hat. Während z. B. Benzaldehyd mit Anilin zu gleichen Molekülen unter Austritt von Wasser (1 Molekül) sich zu Benzylidenanilin

$$C_6H_5 - CH = N - C_6H_5$$

vereinigt und auch Acetaldehyd mit Anilin unter Wasseraustritt, Diäthylidendiphenamin

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}>N . C_6H_5$$

liefert, treten beim Furfurol stets 2 Moleküle Anilin mit dem Furfurol zusammen und zwar ohne Austritt von Wasser.

Auf Orthodiamine[2] hingegen reagiert das Furfurol in derselben Weise wie Benzaldehyd, indem es unter Austritt von Wasser sehr beständige, einsäurige Aldehydinbasen bildet, z. B. entsteht durch Einwirkung von salzsaurem ortho-Phenylendiamin auf Furfurol salzsaures Phenylfurfuraldehydin, entsprechend der Gleichung

$$C_6H_4 . (NH_2)_2 . 2HCl + 2C_5H_4O_2$$
$$= C_6H_4N_2(C_5H_4O)_2 . HCl + 2H_2O + HCl.$$

Den tertiären aromatischen Aminbasen gegenüber verhält es sich analog den aromatischen Aldehyden.

Ähnlich den Aldehyden der aromatischen Reihe vermag nun das Furfurol auch mit Fettsäuren ungesättigte Säuren

---

[1] Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie; Artikel „Furfurangruppe".

[2] Ladenburg, Handwörterbuch d. Chemie.

zu bilden, wenn es entsprechend der Perkin'schen Reaktion mit den trocknen Natriumsalzen der betreffenden Säuren und deren Anhydriden oder Eisessig, beziehungsweise Essigsäurenanhydrid erhitzt wird. So erhielt Baeyer[1] aus einem zum Sieden erhitzten Gemisch von Furfurol, essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid die Furfuracrylsäure

$$C_4H_3O-CH=CH-COOH.$$

Denselben Körper erhielt Marckwald[2], indem er 1 Teil Furfurol, 2 Teile Natriumacetat und 2 Teile Essigsäureanhydrid 11 Stunden auf 150 Grad erhitzte; aus dieser Säure erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam die Furfurpropionsäure

$$C_4H_3O-CH_2-CH_2-COOH.$$

Ganz analog erhält man durch Einwirkung von Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natron auf Furfurol die Furfurangelikasäure[3]

$$\begin{array}{l} C_4H_3O-CH=CH-COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; CH_2-CH_3, \end{array}$$

während man durch Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid unter Abspaltung von Kohlensäure das Furfurbutylen[4]

$$C_4H_3O-CH=C(CH_3)_2 \text{ erhält.}$$

Ausser der schon weiter oben erwähnten Furonsäure, welche durch Oxydation der Furfurpropionsäure entsteht, indem diese durch Einwirkung von Brom zu Furonsäurealdehyd ensprechend der Gleichung

$$\begin{array}{l} CH=CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad +O \\ CH=\;\; C \diagup \\ \qquad\qquad\quad CH_2-CH_2COOH \\ =CH-CHO \\ \;\;\| \\ \;\;CH-CO-CH_2-CH_2-COOH \end{array}$$

[1] Ber. 10, 337.
[2] Ber. 20, 284.
[3] Ber. 21, 1081—1083.
[4] Ber. 27, 2958.

oxydiert wird, aus welchem Aldehyd dann durch Einwirkung von Silberoxyd die Furonsäure

$$COOH.CH=CH.CO.CH_2.CH_2.COOH$$

entsteht, gehört zu den wichtigeren Kondensationen des Furfurols mit Säuren noch die von Marckwald[1] dargestellte Furfuralmalonsäure. Aus dem zunächst dargestellten Furfuralmalonsäurediäthylester

$$C_4H_3O-CH=C(COOC_2H_5)_2$$

erhielt er, indem derselbe mit überschüssigem alkoholischen Kali einige Zeit gekocht wurde durch Ansäuren und Ausschütteln mit Äther die Furfuralmalonsäure,

$$C_4H_3O-CH=C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

durch deren Reduktion mit Natriumamalgam die Furfurylmalonsäure

$$C_4H_3O-CH_2-CH<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

erhalten wurde.

Entsprechend diesem Verhalten des Furfurols musste es auch imstande sein, sich mit Säuren wie Brenztraubensäure oder Phenylessigsäure zu kondensieren, indem es Körper von der Konstitution

$$C_4H_3O-CH=CH.CO.COOH$$

Furfurolbrenztraubensäure und

$$C_4H_3O-CH=C-C_6H_5-COOH$$

Furfurolphenylessigsäure bildet. Nun hatte bei der Synthese der Piperinsäure durch Ladenburg und Scholtz[2] diesen als Ausgangsmaterial zur Synthese das Piperonylacrolein

$$C_6H_3<\begin{matrix}O_2CH_2\\CH=CH-COH\end{matrix}$$

[1] Ber. 21, 1081—1083.

[2] Ber. 27, 2958.

gedient, welches später von Scholtz[1] mit Homologen der Essigsäure und dann mit Ketonen kondensiert wurde; in Folge dessen lag es nahe, ähnliche Kondensationen mit dem von Schmidt[2] dargestellten Furfurakrolein

$$C_4H_3O-CH=CH-COH$$

zu versuchen.

[1] Ber. 28, 1187.
[2] Ber. 13, 2342.

Experimenteller Teil.

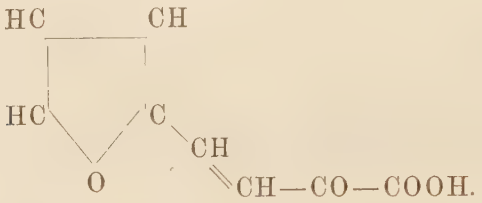
Ausgehend von dem von Döbereiner dargestellten Furfurol bemühte ich mich, dasselbe zunächst mit 2 Säuren zu kondensieren, um dann später vom Furfurakrolein, dem Kondensationsprodukt von Furfurol und Acetaldehyd ausgehend, eine neue Reihe von Kondensationen zu versuchen.

Furfurolbrenztraubensäure.

Zur Darstellung dieser Säure werden 1 Teil Furfurol, 1 Teil Brenztraubensäure und 3 Teile Eisessig etwa 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Setzt man nach dieser Zeit zu der jetzt schwarz gefärbten Flüssigkeit Natronlauge, so scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab, der in heissem Wasser gelöst wird.

Säuert man nun mit verdünnter Schwefelsäure an, filtriert und schüttelt das Filtrat mehrmals mit Äther aus, so erhält man, nachdem der grössere Teil des Äthers abdestilliert, der Rest verdunstet ist, einen Krystallbrei, der durch Ausstreichen auf Thonteller von dem noch anhaftenden braunen Öl befreit wird. Die so entstandenen hellgelb gefärbten, glänzenden Nadeln werden aus Wasser sofort umkrystallisiert und zwar ohne dieselben vor der Umkrystallisation an der Luft oder im Exsikkator stehen zu lassen, da sonst das Ganze leicht zu einer schmierigen

grünen Masse wird, wodurch die Ausbeute bedeutend beeinträchtigt wird. Die durch Umkrystallisation erhaltenen, mikroskopisch kleinen hellgelben Nadeln schmelzen unter Braunfärbung bei 110 Grad und sind in heissem Wasser, Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich. Die Analyse bestätigt die Formel



Analyse: Berechnet für $C_8H_6O_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C 57,83 %	57,72 %
H 3,61 %.	3,98 %.

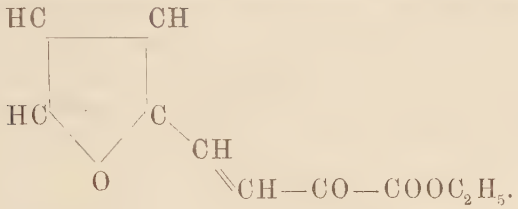
Es war somit die Furfurolbrenztraubensäure entstanden.

Furfurolbrenztraubensäureäthylester.

Entsprechend dem von E. Fischer und A. Speier[1] gefundenen Verhalten der Brenztraubensäure bei der Esterbildung, wo der Zusatz von Mineralsäure zu Brenztraubensäure und Alkohol keinen Vorteil gewährt und die Ausbeute beim blossen Erhitzen von Säure und Alkohol auf 100 Grad eine bessere ist, wurden äquimolekulare Gewichtsmengen von Furfurolbrenztraubensäure und absolutem Alkohol 6 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 100 Grad erhitzt. Es bildet sich dann eine braun gefärbte Flüssigkeit, in welcher beim Zusatz von Wasser eine milchige Trübung entsteht. Man schüttelt mit Äther aus und erhält dann beim Verdunsten desselben lange, sternförmig zusammenstehende, braun gefärbte Nadeln, welche, aus Wasser umkrystallisiert, hellgelb gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 44—45 Grad ergeben. Der Ester ist in

[1] Ber. 28. 3, 3257.

heissem Wasser, Äther, Alkohol und Aceton leicht löslich und ergab bei der Analyse entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:
H 5,16 %	5,35 %
C 61,86 %.	61,61 %.

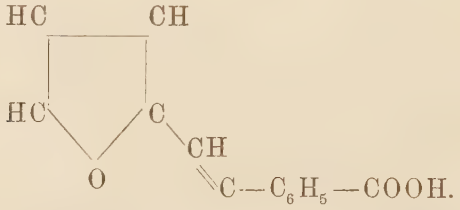
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_4$.

Das Baryumsalz der Säure wurde durch Zusatz von Baryumhydroxyd zur wässrigen Lösung der Säure erhalten; dasselbe bildet eine weisse krystallinische Masse, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Furfurolphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure werden 10 g phenylessigsaures Natron, das vollständig wasserfrei sein muss, 6 g Furfurol und 24 g Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben mit Luftkühler 6 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Das noch flüssige schwarz gefärbte Reaktionsprodukt wird alsdann zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser gegossen. Nach kurzer Zeit tritt Trübung ein, es scheiden sich weisse Krystallnadeln ab, während am Boden des Gefässes ein schwarzer harziger Rückstand entsteht. Man erhitzt nun unter dauerndem Umrühren zum Sieden, wobei sich ein Teil des harzigen Rückstandes löst, filtriert und erhält dann im Filtrat weisse, seidenartig glänzende, verfilzte Nadeln. Kocht man den harzigen Rückstand noch mehrmals mit Wasser aus, so erhält man ebenfalls lange, in Gruppen zusammenstehende Nadeln. Aus Wasser umkrystallisiert und bei 100 Grad getrocknet,

erhält man weisse Nadeln, welche bei 143—144 Grad schmelzen. Hiermit war der Verdacht, dass die schon beim Eintragen in Wasser erhaltenen Krystalle noch unzersetzte Phenylessigsäure seien, beseitigt, da diese schon bei 76 Grad schmilzt. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Aceton leicht löslich und ergab bei der Analyse entsprechend der Formel



Berechnet:	Gefunden:
C 72,94 %	72,75 %
H 4,67 %.	4,77 %.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O_3$.

Furfurolphenylessigsäure-Piperid.

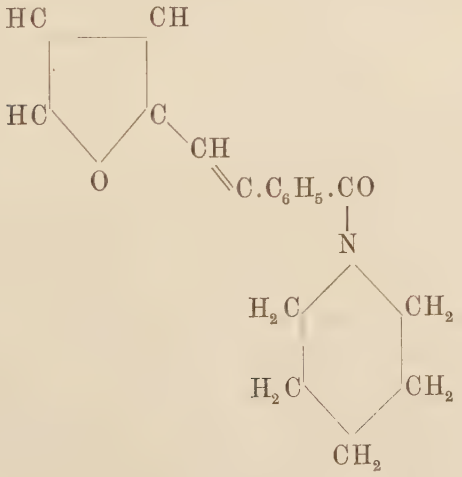
Ausgehend von der von Scholtz[1] angegebenen Methode zur Darstellung künstlicher Piperine, gelang es, das Furfurolphenylessigsäure-Piperid zu erhalten. Molekulare Gewichtsmengen von Furfurolphenylessigsäure und Phosphorpentachlorid werden unter sorgfältiger Fernhaltung jeder Feuchtigkeit in einem kleinen Kölbchen mit Luftkühler erhitzt. Nach kurzer Zeit tritt schon in der Kälte die Reaktion unter starker Erwärmung ein, geht aber erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter starker Chlorwasserstoffentwicklung zu Ende, wobei die ganze Mischung zu einer schwarzen Flüssigkeit geworden ist. Nimmt man diese Flüssigkeit mit trocknem Benzol auf und bringt sie dann zu einer überschüssigen, ebenfalls in Benzol aufgenommenen Menge Piperidin, so entsteht sofort ein starker Niederschlag von salzsaurem Piperidin,

[1] Ber. 281, 1195.

während sich die Flüssigkeit erwärmt und bräunt. Man filtriert, wäscht das salzsaure Piperidin mehrmals mit Benzol aus und schüttelt das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Piperidins wiederholt mit stark verdünnter Salzsäure aus; zur Entfernung der etwa noch vorhandenen Furfurolphenylessigsäure wird hierauf noch mit kohlensaurem Natron ausgeschüttelt und zur Klärung filtriert. Wird hierauf die Hauptmenge des Benzols abdestilliert und lässt man den Rest verdunsten, so bleibt eine schwarze, schwer flüssige Masse zurück, die teilweise erstarrt. Kocht man nun das Ganze mit verdünntem Alkohol aus, so erhält man schwach rot gefärbte Blättchen, die nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, weisse, glänzende Blättchen liefern, welche bei 105 Grad schmelzen, einen pfefferartigen Geschmack haben und in ihren Lösungsverhältnissen der Furfurolphenylessigsäure gleichen. Der Vorgang lässt sich durch die Formel ausdrücken

$$C_5H_4O{=}C.C_6H_5.COCl + NH.C_5H_{10}$$
$$= C_5H_4O{=}C.C_6H_5.CO.NC_5H_{10} + HCl.$$

Die Analyse entsprach der Zusammensetzung

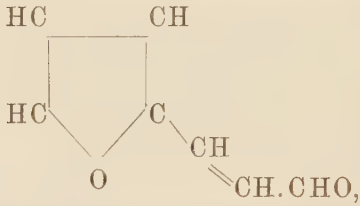


Berechnet für $C_{18}H_{19}O_2N$.

Berechnet:	Gefunden:
C 76,87 %	76,62 %
H 6,76 %	6,93 %
N 4,98 %.	5,18 %.

Kondensationen des Furfurakroleins.

Das Ausgangsmaterial nachstehender Kondensationen bildete das von Schmidt[1] dargestellte Furfurakrolein



dessen Darstellung, um eine bessere Ausbeute zu erzielen, folgendermassen abgeändert wurde.

10 g Furfurol, 20 g Acetaldehyd und 1000 g Wasser wurden mit 50 g 10 %iger Natronlauge versetzt und das Ganze auf 40 Grad erwärmt, bei welcher Temperatur die Abscheidung des braunen Öles schon eintritt. Nachdem man mit Weinsäure angesäuert hat, wird mit Äther ausgeschüttelt, der grösste Teil des Äthers abdestilliert und der Rest der noch ätherischen Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Diese getrocknete Lösung wird nun im Vakuum destilliert, wobei besonders darauf zu achten ist, dass nicht ein plötzliches Übersteigen oder Erstarren der Flüssigkeit erfolgt (der Kolben darf höchstens zum dritten Teil gefüllt sein). Der bei 120—150 Grad und 30 mm Druck übergehende Teil wird gesondert aufgefangen, längere Zeit stehen gelassen und dann nochmals im Vakuum destilliert, wobei ein konstanter Siedepunkt nicht zu beobachten ist. Man erhält dann das Furfurakrolein, nachdem es durch Ausstreichen auf Thonteller von noch anhaftendem braunen Öl befreit worden ist, in gelben Nadeln, welche

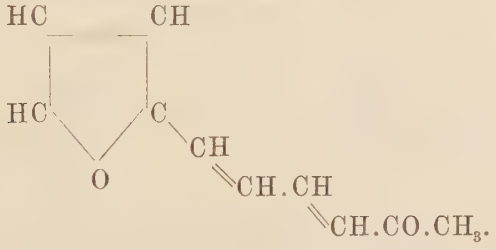
[1] Ber. 13, 2342.

bei 51 Grad schmelzen und auch die sonst von Schmidt gemachten Angaben zeigen.

Ich unternahm es nun zunächst, das Furfurakrolein mit Ketonen zu kondensieren.

Furfurakrolein-Aceton.

Furfurakrolein löst sich in Aceton sehr leicht auf; setzt man nun zu einer Lösung von 2 g Furfurakrolein in 4 g Aceton und 80 g Wasser 2 g 10 %iger Natronlauge und lässt diese Mischung nach starkem Umschütteln einige Zeit in der Kälte stehn, so scheiden sich schwach gelb gefärbte Blättchen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, gelbe Krystalle liefern, die bei 34 Grad schmelzen und in Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich sind. Die Analyse zeigte, dass unter den angegebenen Verhältnissen, d. h. bei starkem Überschuss von Aceton, nur eine Methylgruppe desselben in Reaktion tritt.



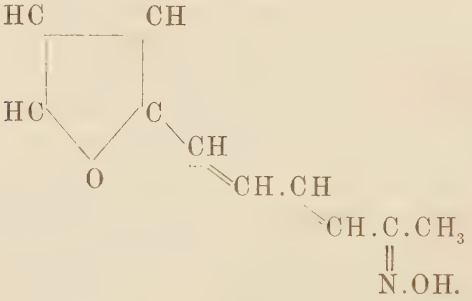
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C 74,07 %	73,81 %
H 6,17 %.	6,36 %.

Oxim des Furfurakrolein-Acetons.

4 Teile salzsaures Hydroxylamin, 8 Teile krystallisiertes kohlensaures Natron in 20 Teilen Wasser gelöst, werden zu einer Lösung von 8 Teilen Furfurakroleinaceton in 30 Teilen Alkohol gebracht und in der Kälte stehen gelassen. Nach ungefähr 2 Stunden scheiden sich gelb-

liche Krystalle aus, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, einen schwach gelb gefärbten krystallinischen Körper liefern, der bei 123 Grad schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man noch eine geringe Menge desselben Körpers, wenn man zu dieser Wasser setzt. Durch die Analyse wurde bestätigt, dass das Oxim des Furfurakrolein-Acetons vorlag, welches dieselben Lösungsverhältnisse hat, wie das Furfurakrolein-Aceton.



Analyse.

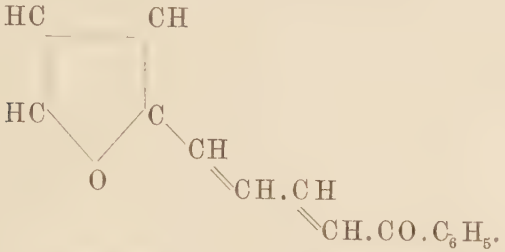
Berechnet für $C_{10}H_{11}O_2N$.

Berechnet:	Gefunden:
C 67,79 %	67,61 %
H 6,21 %	6,49 %
N 7,909 %.	8,21 %.

Furfurakroleinacetophenon.

Löst man 3 g Furfurakrolein und 2,7 g Acetophenon (also im Verhältnis der Molekulargewichte) in 30 ccm Alkohol auf und setzt dann zu dieser Lösung 4 bis 5 Tropfen 10 %iger Natronlauge, so tritt nach einiger Zeit Trübung ein. Beim Zusatz von Wasser scheiden sich gelbe Öltropfen ab, die bald zu einem Krystallbrei erstarren. Werden die Krystalle nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, so erhält man in sternförmigen Gruppen zusammenstehende, hellgelb gefärbte Nadeln, welche in Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich sind und bei 52—53 Grad schmelzen. Zur Analyse wurde

die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet und ergab entsprechend der Konstitution



Gefunden:	Berechnet:
H 5,45 %	5,36 %
C 80,19 %.	80,36 %.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_2$.

Demnach ist die Verbindung durch Kondensation gleicher Moleküle Furfurakrolein und Acetophenon entstanden.

$$C_4H_3O.CH=CH.CHO+CH_3.CO.C_6H_5$$
$$=C_4H_3O.CH=CH.CH=CH.CO.C_6H_5+H_2O.$$

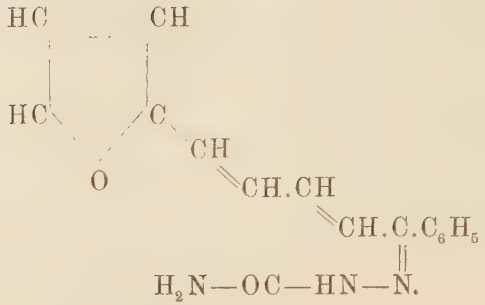
Semicarbazid des Furfurakroleinacetophenons.

Zu einer Lösung von 1 g Furfurakroleinacetophenon in möglichst wenig Alkohol setzt man 1 g salzsaures Semicarbazid und 1 g essigsaures Kali. Giesst man nun hierzu soviel Wasser, bis eine Trübung eintritt, so scheiden sich nach einiger Zeit ungefähr 1 cm lange, pfeilförmig zusammenstehende Nadeln ab, welche bei 59—60 Grad schmelzen, in Äther, Aceton und Alkohol leicht löslich sind, und deren Analyse ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_2$.

Berechnet:	Gefunden:
N 14,95 %	15,23 %
C 68,33 %	68,09 %
H 5,34 %	5,55 %

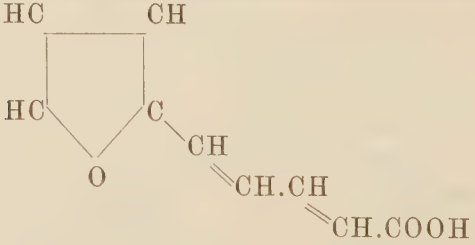
entsprechend der Konstitution



Furfurakroleinessigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure werden 1 Teil Furfurakrolein, 1 Theil geschmolzenes essigsaures Natron und 3 Teile Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben mit Luftkühler etwa 5 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei nach einiger Zeit Braunfärbung eintritt.

Beim Erkalten bildet sich dann ein aus Nadeln bestehender Krystallkuchen, der in Wasser aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht wird, wobei ein harziger Rückstand entsteht. Man filtriert, säuert des Filtrat mit Schwefelsäure an und erhält so einen voluminösen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, mikroskopisch kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln liefert, welche bei 153—154 Grad schmelzen, in heissem Wasser, Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich sind und deren Analyse die Zusammensetzung $C_9H_8O_3$

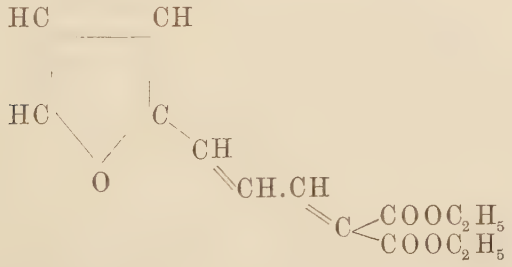


ergab.

Berechnet:	Gefunden:
C 65,84 %	65,67 %
H 4,88 %.	5,01 %.

Furfurakroleinmalonsäurediäthylester.

Zur Darstellung dieses Esters werden 3 g Furfurakrolein, 3 g Malonsäurediäthylester und 6 g Essigsäureanhydrid in einem Rundkolben mit Luftkühler etwa 8 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Giesst man dann das Reaktionsprodukt, eine schwarz gefärbte Flüssigkeit, zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser, so scheidet sich an der Oberfläche desselben ein tief braun gefärbtes Öl ab, welches durch Ausschütteln mit Äther von der wässrigen Flüssigkeit getrennt wird. Diese filtrierte ätherische Lösung trocknet man über Chlorcalcium, behandelt mit Thierkohle und destilliert den Hauptheil des Äthers ab. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wird nun im Vacuum destilliert und man erhält so ein gelbes, bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssiges Öl, das bei 33 mm Druck bei 209—211 Grad siedet. Das Öl besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch, ist mit Äther, Alkohol, Aceton in jedem Verhältnis, mit Wasser nicht mischbar und färbt sich nach kurzer Zeit rotbraun, verhält sich also wie der von Marckwald[1] dargestellte Furfurolmalonsäurediäthylester. Die Analyse zeigte, dass der Furfurakroleinmalonsäurediäthylester



vorlag.

0,3043 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7101 g CO_2 und 0,1728 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$.

[1] Ber. 21, 1083.

Gefunden:	Berechnet:
C 63,62 %	63,64 %
H 6,3 %.	6,06 %.

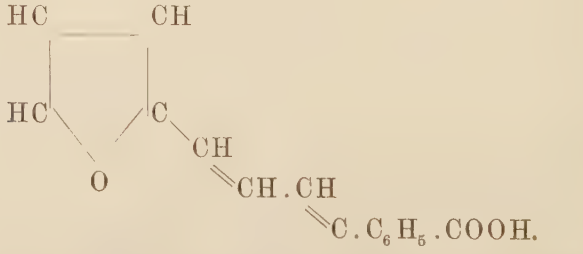
Furfurakroleinphenylessigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure werden 2 g Furfurakrolein und 2,6 g phenylessigsaures Natron, also im Verhältnis der Molekulargewichte, mit 8 g Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang im Sieden erhalten. Wird die nach dieser Zeit schwarz gefärbte Flüssigkeit zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids in Wasser eingetragen, so entsteht nach kurzer Zeit eine Trübung, unter Ausscheidung eines schwarzen, harzigen Rückstandes. Bringt man nun das Ganze zum Sieden, so löst sich ein Teil des harzigen Rückstandes und man erhält beim Filtrieren im Filtrat einen gelben, flockigen Niederschlag, der, aus Wasser umkrystallisiert, eine hellgelbe, flockig krystallinische Masse liefert, die unter Braunfärbung bei 212—213 Grad schmilzt und in Äther, Aceton, Alkohol und heissem Wasser leicht löslich ist. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$

Berechnet:	Gefunden.
C 75 %	74,81 %
H 5 %,	5,29 %,

entsprach also der Konstitution



Ein geringer Teil der Säure wurde noch bei wiederholtem Auskochen des harzigen Rückstandes erhalten.

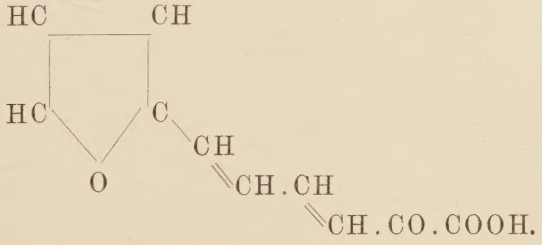
Furfurakroleinbrenztraubensäure.

Diese Säure erhält man, wenn 2 g Furfurakrolein, 2 g Brenztraubensäure und 6 g Eisessig in einem kleinen Rundkolben mit Luftkühler etwa 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt werden. Nach dieser Zeit erstarrt das Ganze bei geringer Abkühlung zu einer schwarzen, gallertartigen Masse. Nimmt man dieselbe mit kohlensaurem Natron auf, filtriert und säuert dann das Filtrat mit Schwefelsäure an, so tritt zunächst eine Trübung ein. Man schüttelt nun mit Äther aus, destilliert den grössten Teil desselben ab und trocknet die ätherische Lösung über Chlorcalcium. Lässt man nun den Rest des Äthers verdunsten, so scheiden sich lange, schwach gelb gefärbte Nadeln ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Säure schmilzt unscharf und ist in heissem Wasser etwas, in Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10} H_8 O_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C 62,5 %	62,21 %
H 4,11 %,	4,42 %,

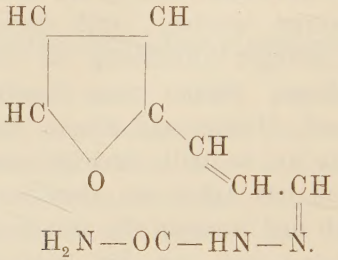
entsprach somit der Konstitution



Semicarbacid des Furfurakroleins.

Löst man 2 g Furfurakrolein in Wasser und setzt hierzu 2 g salzsaures Semicarbazid und 2 g essigsaures Kali, so tritt nach kurzer Zeit, namentlich bei starkem Schütteln ein brauner, flockiger Niederschlag ein; krystallisiert man denselben wiederholt aus Alkohol um,

so erhält man endlich eine gelbe, krystallinische Masse, die in Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich ist. Der Schmelzpunkt ist unscharf, 214—219 Grad. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung $C_8H_9N_3O_2$



Berechnet:	Gefunden:
H 5,03 %	5,26 %
C 53,63 %	53,43 %
N 23,47 %.	23,75 %.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau im Winter-Semester 1896/97 und Sommer-Semester 1897 ausgeführt. Herrn Privatdocenten Dr. Scholtz erlaube ich mir für die Anleitung und freundliche Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit hierdurch meinen ergebensten Dank auszusprechen.